

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

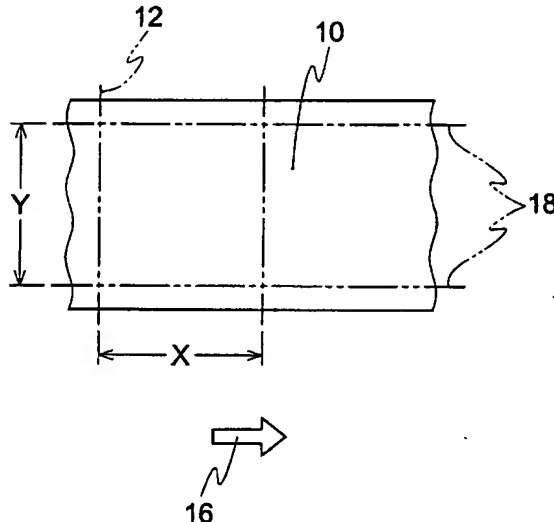
(10) 国際公開番号  
WO 02/40256 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B29C 71/02, C08J 5/18 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村英人 (NISHIMURA, Hidehito) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県大津市比叡辻1-25-1 Shiga (JP). 小野和宏 (ONO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒520-0103 滋賀県大津市木の岡町24-7-105 Shiga (JP). 西中 賢 (NISHINAKA, Masaru) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県大津市比叡辻2-1-2 Shiga (JP). 赤堀 廉一 (AKAHORI, Kiyokazu) [JP/JP]; 〒520-0107 滋賀県大津市雄琴北2丁目23-6 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10022
- (22) 国際出願日: 2001年11月16日 (16.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-351878  
2000年11月17日 (17.11.2000) JP
- (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE FILM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND METHOD FOR ADJUSTING ISOTROPY THEREOF

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルムとその製造方法および等方性調整方法



(57) Abstract: A polyimide film which has a raw film width of 500 mm or more, a thickness of 50  $\mu$ m or less, a maximum value for MOR-c of 1.35 or less at an arbitrary position thereof, and an elastic modulus in tension of 5.0 Gpa or more; and a method of continuous forming for producing the polyimide film which comprises a step of heating a raw film containing volatile matters wherein, until the raw film is transferred in a heating furnace by the same distance as the film width from its fixed end, the film is not heated to a boiling point of a primary volatile matter when an angle  $\theta$  between orientation axes of both ends in the film width direction of the raw film takes a positive value, and film is heated to a temperature being 100 °C or more higher than a boiling point of a primary volatile matter when the angle  $\theta$  takes a negative value. The polyimide film has a raw film width of 500 mm or more, which is likely to cause a wide variation of properties in the direction of width, and also is improved in the isotropy in the width direction and exhibits more homogenous properties.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

フィルム原反巾が500mm以上の連続成形によりその幅方向に特性の差異を生じやすいポリイミドフィルムにおいて、幅方向の等方性を改善し、特性を均一化したポリイミドフィルムを提供する。

フィルム原反巾が500mm以上で、厚さが50 $\mu$ m以下のポリイミドフィルムにおいて、フィルムの任意の場所におけるMOR-cの最大値が1.35以下であり、かつ、引張弾性率が5.0GPa以上のポリイミドフィルムとする。さらに、ポリイミドフィルムの連続成形方法の加熱工程において、原反フィルムの幅方向の両端部の配向角 $\theta$ が正の値をとるときにはフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまでは主たる揮発分の沸点以上に加熱せず、 $\theta$ が負の値を取るときにはフィルム幅と同じ長さにいたるまでに主たる揮発分の沸点より100℃以上高い温度で加熱する。

## 明 細 書

### ポリイミドフィルムとその製造方法および等方性調整方法

#### 技術分野

本発明は、連続成形によりその幅方向に特性の差異を生じやすいポリイミドフィルムにおいて、幅方向の等方性を改善し特性を均一化したポリイミドフィルム、その製造方法および等方性調整方法に関する。

#### 背景技術

ポリイミドのような溶融加工の困難な高分子の場合、製造方法の代表的な例として、以下のような連続成形方法が用いられる。すなわち、高分子材料の非プロトン性極性溶媒などの溶媒溶液状態に、脱水剤、種々の触媒などの硬化剤を加えたのち、ダイキャスト法や塗布方法などの方法で、ベルトまたはドラムなどの支持体上に流延または塗布し、フィルムとしての自己支持性をもたせるため、加熱・反応・乾燥を行なう。そののち、支持体からフィルムを引き剥がし、引き続きピンなどで両端を固定したのち、該フィルムを搬送しながら加熱炉を通過させることにより、最終的なフィルムを得る。

ところが、前述のような工程において、加熱炉通過前に、完全に乾燥されていないフィルムを加熱する場合、フィルムの両端を固定しつつ加熱炉での加熱が行なわれると、フィルムの乾燥・硬化状態に部分的に差ができ、フィルム内に収縮力が生じる。これは、分子鎖の面内配向に異方性が生じることが原因である。この分子鎖の面内配向の異方性は、フィルムの有するその他の物性に生じる異方性、とくに、線膨張係数・湿度膨張係数・弾性率などの方向による特性の差に密接に関係する。このようなフィルム面

内における特性の差は、フィルム加工時において、フィルム面内の場所・方向による品質差、とくに寸法変化の差を生む原因となり、精密部品などの用途において、たとえば、回路形成のベース材や記録媒体などの用途においては、大きな問題となっており、フィルム面内の特性の等方性を確保するための改善が要求されていた。

そこで、等方的な特性を有するフィルムを得るための手段として、特開昭60-190314号公報は、加熱ゾーンを移動しながら溶媒を蒸発させる際、フィルムの幅方向に拡張可能な横型把持具を用いて拡張率±5%以内で熱処理する方法を開示している。また、特開平8-230063号公報は、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないことによって、縦方向、横方向、右45度方向、左45度方向の線膨張係数のうち、その最大値と最小値との比が、1.5以内である高分子フィルムを製造する方法を開示している。

近年、応力による寸法変化が少ないこと、ハンドリング性が良好であるなどの理由から、4.0 GPa以上の弾性率の高いフィルムが要求されている。とくに、ハンドリング性が良好であり、薄層フィルムを製造した場合でも自己支持性が高いことから、引張弾性率が5.0 GPa以上のフィルムが要求されている。

しかし、このような弾性率の高いフィルムでは、前述したような面内での収縮力の影響がさらに大きくなり、フィルム面内の分子配向も強くなる傾向がある。とくに引張弾性率が5.0 GPa以上のフィルムにおいては、その傾向が顕著であることから、フィルム面内の任意の点において等方的なフィルムを得ることは困難である。

前述した、特開昭60-190314号公報に開示されている方法では、この発明時においては、用いられていなかった高弾性率を有するフィルムには対応することができず、幅方向全体にわたって等方的なフィルムを得ることが困難であった。また、特開平8-230063号は、線膨張係数

をその都度測定し、その差を判断するという手段であり、手間と時間を要し、測定結果を即時に評価して、製造工程に反映することが困難である。また、とくに、フィルムの厚さが薄い場合は、等方性にばらつきが生じるという問題があった。

そこで、本発明の目的は、連続成形において製造される高弾性率、とくに5.0 GPa以上の引張弾性率を有する、厚さの薄いフィルムにおいて、フィルム面内の任意の点における物性のばらつきの少ないポリイミドフィルムを提供することである。

### 発明の開示

本発明のポリイミドフィルムは、フィルム原反巾が500 mm以上で、厚さが50  $\mu$ m以下のポリイミドフィルムであって、フィルム中いずれの箇所においても、MOR-cの最大値が1.35以下であり、かつ引張弾性率が5.0 GPa以上であるポリイミドフィルムに関する。

前記ポリイミドフィルムは、100～200℃における線膨張係数が $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、相対湿度を40%から80%まで変化させたときの吸湿膨張係数が $2.0 \times 10^{-5}/\% \text{RH}$ 以下であることが好ましい。

前記ポリイミドフィルムは、ジアミン成分と酸二無水物成分との重縮合反応により得られ、該ジアミン成分が、パラフェニレンジアミンを25モル%以上含有することが好ましい。

前記ポリイミドフィルムは、ジアミン成分と酸二無水物成分との重縮合反応により得られ、該酸二無水物成分が、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)を25モル%以上含有することが好ましい。

本発明のポリイミドフィルム製造方法は、揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、該グリーンシート両端を固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法であって、

該加熱工程において、原反のフィルム幅方向の両端部における配向軸角度 $\theta$ が正の値であり、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまで進行する区間における温度条件が、主たる揮発分の沸点未満の温度であるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

また、本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、該グリーンシート両端を固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法であって、

該加熱工程において、原反のフィルム幅方向の両端部における配向軸角度 $\theta$ が負の値であり、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまで進行する区間における温度条件が、主たる揮発分の沸点より $100^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度であるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、

該グリーンシートを固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法であって、

該加熱工程において、原反のフィルム幅方向の両端部の配向軸角度 $\theta$ が正の値である場合、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまで進行する区間における温度条件を、主たる揮発分の沸点未満の温度とし、原反のフィルム幅方向の両端部の配向軸角度 $\theta$ が負の値である場合、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまで進行する区間における温度条件を、主たる揮発分の沸点より $100^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度とするポリイミドフィルムの製造方法に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、加熱工程におけるフィルム固定端、フィルム幅 $Y$ 、フィルム固

定端からフィルム進行方向にとったフィルム幅と同じ長さXの説明図である。

図2は、配向軸角度 $\theta$ の説明の図である。図2(a)は $\theta$ が正の場合を、図2(b)は $\theta$ が負の場合を表わしている。

図3は、MOR-c測定時のフィルムのサンプリング位置を示す図である。

図4は、湿度膨張係数計測時の湿度変化およびサンプル伸びの変化を表す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

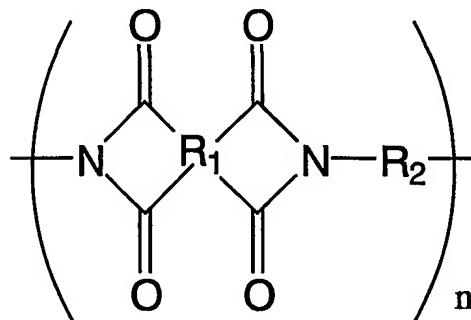
本発明は、連続成形方法により、諸特性、とくに線膨張係数・湿度膨張係数・弾性率などにおいて、フィルムの幅方向に差異のないポリイミドフィルムを得ることを目的とする。連続成形方法とは、高分子材料の溶液状態に硬化剤を添加したのち、ダイキャスト法などの方法により支持体上にフィルム状に成形し、ベルトまたはドラム上で加熱、反応、乾燥を行ない、フィルムとしての支持性をもたせたのちに、支持体からフィルムを引き剥がし、引き続きピンなどで両端を固定したのち、このフィルムを搬送しながら、加熱炉を通過させることにより、最終的なフィルムを得る方法である。

すでに高分子状態の樹脂が溶媒に溶解され自己支持性が発現されたフィルム状のものを、グリーンシートという。グリーンシートは、そののちの加熱工程において、加熱により含有する有機溶媒が揮発し、収縮する可能性がある。

通常、グリーンシートの加熱工程では、フィルム中の分子鎖の配向が進行する。高分子が、この加熱工程で分子配向が強く進む構造であっても、また、その配向が特性に与える影響が大きいフィルムであっても、本発明

によれば、等方的なフィルムを製造することができ、とくにこのようなフィルムにおいて、本発明は、従来においては得られなかった効果がある。

ここで、本発明における「ポリイミド」とは、ポリマーの繰り返し単位の中に、下記一般式 (A) で表わされる部分を有するものをいう。



一般式 (A)

(式中、 $R_1$ は、4価の有機基であり、 $R_2$ は、2価の有機基である。)

端部を固定して加熱するフィルム形成方法においては、端部においてとくにフィルムの分子配向が強く進む傾向がある。本発明は、前記構造を有するポリイミドフィルム、とくに、引張弾性率が5.0 GPa以上を有するフィルムの端部を固定するフィルム形成にも効果的である。たとえば、引張弾性率、線膨張係数、吸湿膨張係数などのフィルム特性への影響が大きいポリイミドであっても、等方性の高いフィルムとすることができる。

「固定加熱により、配向が強く進み、また、その特性への影響が大きいポリイミド」としては、たとえば、直線性の高いポリイミドがある。前記一般式 (A) における $R_1$ 、 $R_2$ は、ポリイミド分子の直線性に大きく左右する。このようなポリイミドからは、高引張弾性率、とくには5.0 GPa以上のフィルムを得ることができる。

前記直線性の高いポリイミドとしては、具体的には、芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンからなるポリイミドが例示される。

前記芳香族ジアミン成分としては、極めて高い直線性が発現されたポリ



イミドが生成され、弾性率の高いフィルムが得られる点で、パラフェニレンジアミンが好ましい。前記ジアミン成分は、全ジアミン成分中パラフェニレンジアミンを25モル%以上含有していることが好ましく、さらには33モル%以上含有していることが好ましい。パラフェニレンジアミンの含有率が25モル%よりも少ないと、所望の弾性率(5 GPa)を発現しにくくなる傾向がある。また、パラフェニレンジアミンの含有率は80モル%以下であることが好ましい。パラフェニレンジアミンの含有率が80モル%より多いと、得られるフィルムの弾性率が極端に高くなり(10 GPa以上)、フレキシブルプリント配線板のベースフィルムへの使用に適さない。

また、前記芳香族酸二無水物成分としては、線膨張係数、吸湿膨張係数が小さく、寸法安定性の高いポリイミドが得られる点で、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)が好ましい。前記酸二無水物成分は、全酸二無水物成分中p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)を25モル%以上含有していることが好ましく、さらには30モル%以上含有していることが好ましい。p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の含有率が25モル%よりも少ないと、吸湿膨張係数が大きくなる傾向がある。また、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の含有率は80モル%以下であることが好ましい。p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)の含有率が80モル%より多いと、弾性率が高くなる傾向がある。

パラフェニレンジアミンを全ジアミン成分中25モル%以上含有し、かつ、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)を全酸二無水物成分中25モル%以上含有する原料モノマーを用いると、とくに引張弾性率が高く、線膨張係数、吸湿膨張係数が小さく、寸法安定性の高いフィルムを得ることができる。

パラフェニレンジアミンおよび/またはp-フェニレンビス(トリメリ

ット酸モノエステル酸無水物) 以外のジアミン成分、酸二無水物成分は、とくに限定されないが、たとえば、ジアミン成分としては、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタンなどの芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンなどがあげられる。また、酸二無水物成分としては、ピロメリット酸二無水物などの種々の酸二無水物があげられる。また、本発明のフィルムの原料モノマーである前記ジアミン成分、酸二無水物成分は、それぞれ、1種または2種以上の化合物を用いてもよい。

具体的に、ポリイミドの製造について説明する。一般式(A)で表わされるポリイミドは、2官能カルボン酸無水物とジアミンまたはジイソシアナートを原料モノマーとして合成される縮合重合体である。本発明においては、ポリイミドは、たとえば、非プロトン性極性溶媒中でポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を生成し、そののち、加熱によりイミド化することにより生成することができる。また、有機溶媒中に溶解しない場合は、原料モノマーおよび/または硬化剤の混合物を加熱することにより、ポリイミドを生成することができる。前記非プロトン性極性溶媒として、たとえば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどがあげられ、単独または混合使用することができる。場合によってはベンゼンなどの貧溶媒と併用することが可能である。

また、前記硬化剤とは、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸をイミド化する試薬のことであり、たとえば、脱水剤、触媒などがあげられる。脱水剤としては無水酢酸が最も一般的であるが、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、安息香酸無水物、ギ酸無水物なども使用することができる。

触媒としては、イソキノリン、ピリジン、 $\beta$ -ピコリンなどが好適であるが、 $\alpha$ -ピコリン、4-メチルピリジン、トリエチルアミンなども使用することができる。

前述のようなポリイミドの引張弾性率の高いフィルムでは、面内での収

縮力の影響が大きくなり、他方、フィルム面内の分子配向も強くなる傾向がある。とくに引張弾性率が5.0 GPa以上のフィルムにおいては、その傾向が顕著であることから、フィルム面内の任意の点において等方的なフィルムを得ることは困難であった。

本願のポリイミドフィルムが用いられる用途は、フレキシブルプリント配線板のベースフィルムとして好適であって、前記用途からして、ポリイミドフィルムは、弾性率が5.0～10.0 GPa、好ましくは5.0～7.0 GPaがよく、このような弾性率を有するポリイミドフィルムであっても等方性を有するフィルムを得ることができる。線膨張係数が $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、吸湿膨張係数が $2.0 \times 10^{-5}/\% \text{RH}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは、線膨張係数が $0.5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、吸湿膨張係数が $1.5 \times 10^{-5}/\% \text{RH}$ 以下が好ましい。

本発明者らは、分子配向と物性の等方性が密接に関係していることに着目した。すなわち、等方性を有するフィルムを得るために、加熱工程における加熱条件を決定するための指標として、フィルムにおける分子配向状態を示す指標であるMOR-cを用いると、フィルム面内における特性のばらつきが少ないフィルムが得られることに想到した。

ここで、MORとは、フィルム状またはシート状に成形された試料に、マイクロ波を照射した場合、吸収されたマイクロ波の透過強度が試料の異方性により異なることから、透過強度の差を表わした極座標（配向パターン）の長軸と短軸の比を求めてMOR値とし、分子配向状態を示す指標としたものである。なお、前記配向パターンから、配向角および異方性の程度を知ることができる。以下に、MOR-cの測定原理および測定法を示す。

（MOR-cの測定原理および測定法）

図3に示すように、原反フィルムの幅方向に対し、両端2点およびその両端を含めて等間隔に7点の場所を選択し、4 cm×4 cmのサンプル2

0を切り出し、サンプルに搬送方向を明示する。各サンプルのMOR値を、KSシステムズ（株）製マイクロ波分子配向計MOA2012A型を用い測定した。このMOA2012A型によるMOR値の測定は、サンプル位置一点につき2分ほどしか測定時間を必要とせず、容易に測定することができる。MOR値は厚さに比例するため、MOR-c値は、本測定器で得られるMOR値を下記式（1）を用いて厚さ75 $\mu$ mに換算したものとす

$$MOR-c = \frac{t_c}{t}(MOR-1)+1 \quad (1)$$

ここで、 $t$  = (試料の厚さ)

$t_c$  = (補正したい基準厚さ)

MOR = (前述の測定により得られた値)

MOR-c = (補正後のMOR値)

式（1）中、75を $t_c$ に代入して、補正後のMOR値を求める。

得られたMOR-cの値が、1.000に近いほど等方的フィルムであることを表わす。したがって、MOR-cの値は、面内分子配向を簡便に表わす指標として用いる。

前記MOR-cの最大値が、1.35以下、好ましくは1.30以下である場合、フィルム面内における特性のばらつきが少ない、すなわち、特性が等方的なフィルムが得られる。

本発明は、フィルム巾が大きくなるほどフィルム面内の任意の点において、等方的なフィルムを得ることが困難となることから、500mm以上、好ましくは1000mm以上、さらに好ましくは1500mm以上のフィルムにおいて、本発明の効果が顕著に現れる。

ここで、「原反巾」とは、フィルム製造工程のうち、支持体上にキャストまたは塗布されて加熱炉を経由し、固定されていた端部のみをトリミングした状態でのフィルムの幅方向における最短長さをいう。

なお、本発明は、厚さ  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  が好適な範囲である。

本発明のポリイミドフィルムの製造方法について、以下に、具体的に説明する。すなわち、本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、該グリーンシート両端を固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなる。加熱工程において、加熱条件の設定を、原反フィルムの幅方向の端部における配向軸角度  $\theta$  が正である場合には、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは主たる揮発分の沸点以上に加熱せず、配向軸角度  $\theta$  が負の場合には、炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでに、主たる揮発分の沸点よりも  $100^\circ\text{C}$  以上高い温度とする。

グリーンシートは、通常の方法で形成され得る。たとえば、非プロトン性極性溶媒中でポリアミド酸を生成し、必要に応じて硬化剤を加えたのち、ベルト、ドラムなどの支持体上に流延または塗布し、加熱する。前記加熱条件としては、フィルムの厚さによりその条件は適宜決定されるが、加熱温度は  $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、さらには、 $50 \sim 180^\circ\text{C}$  が好ましく、加熱時間は  $20 \text{ 秒} \sim 20 \text{ 分間}$ 、さらには  $40 \text{ 秒} \sim 15 \text{ 分間}$  が好ましい。加熱温度が  $30^\circ\text{C}$  より低いと、キャストののち自己支持性をもつグリーンシートとなるまでの時間が長くなり、生産性に欠ける。また、加熱温度が  $200^\circ\text{C}$  をこえると、化学的イミド化のための脱水剤の沸点をこえるため、脱水剤としての十分な機能を発揮できない可能性がある。また、加熱温度については、キャスト後からグリーンシートを引き剥がすまでのあいだで一定温度に設定する方法と、キャスト後から段階的に温度に設定してもよい。加熱時間については、加熱温度と密接に関係するため、生産性を考慮すると前記のような時間になる。

グリーンシートの形成工程では、グリーンシート中の揮発成分の含有量が  $10 \sim 500 \text{ 重量}\%$ 、とくには  $20 \sim 400 \text{ 重量}\%$  となるように調整することが好ましい。揮発成分の含有量が  $10 \text{ 重量}\%$  未満ではグリーンシー

トがエンドレスベルト上から浮き上り、シートが巾方向に大きく収縮し、所望の均一な巾および厚さを有するフィルムが得られない傾向がある。

また、揮発成分の含有量が500重量%をこえると、グリーンシートの自己支持性が充分でないために、加熱炉の搬送性に問題が生じる。また、等方性を有するフィルムを得にくくなる。

ここで、揮発成分の含有量は下記式にて算出する。

$$\text{揮発成分の含有量 (\%)} = (\text{含有溶媒重量}) \div (\text{ポリイミド固形分重量}) \times 100$$

「フィルム固定端」とは、図1に示すように、自己支持性が現れたグリーンシート10を加熱炉を通過させる場合、グリーンシートの両端を固定開始する位置のことである。図1中、12はフィルム固定端、16はフィルムの進行方向、Yは原反巾である。Xはフィルム進行方向16にフィルム幅と同じ長さをとったものである。18は、加熱工程において、固定具で固定されるフィルム上の位置である。フィルムの固定方法は、ピンによる方法、クリップによる方法など任意の方法があげられるが、とくに限定されず、いずれの場合でも本発明の効果において本質的相違はない。

加熱工程において、「フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは主たる揮発分の沸点以上に加熱しない」とは、原反フィルム幅をYとした場合、フィルム固定端12からフィルムが少なくともXの長さまで進行するあいだは、炉外・炉内ともに主たる揮発分の沸点以上には加熱しないで乾燥ないし硬化を行なうことをいう。

同様に、「フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでに、主たる揮発分の沸点より100℃以上高い温度に加熱する」とは、フィルムがXの長さまで進行するあいだに、フィルムを主たる揮発分の沸点より100℃以上高い温度まで加熱しておくことを意味する。

本発明における「主たる揮発分」とは、ポリアミド酸有機溶媒溶液と必要に応じて添加される硬化剤をベルト・ドラムなどの支持体上に流延また

は塗布し加熱・乾燥される工程（すなわち、グリーンシート生成工程）において、含有されている揮発分、つまり原料モノマーを溶解している有機溶媒、硬化剤、反応水などで構成される揮発分のうち、全揮発分中、最大の重量割合を有するもの、または、揮発分全体の30重量%以上を占めるものと定義する。

本発明において、前記加熱工程において、加熱条件の指標となる配向軸角度 $\theta$ の定義は以下のとおりである。

（配向軸角度 $\theta$ の定義）

MOA2012型を用いて、 $MOR-c$ を測定する際、フィルム面内での分子の配向方向（ $\epsilon'$ の最大方位、ここで、 $\epsilon'$ は、試料の誘電率である。）を角度の値として知ることができる。本発明においては、配向方向を示す直線を、その試料の「配向軸」とする。

ここで、配向軸角度 $\theta$ をつぎのように定義する。

図2に示すように、フィルム端部にx軸をとり、フィルム進行方向16を正の方向とする。このとき、x軸の正の方向と、前述の測定で得られた配向軸のなす角度を配向軸角度 $\theta$ とし、 $0 < \theta \leq 90^\circ$ の場合を正（図2（a））、 $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$ の場合を負（図2（b））と定義する。

配向軸角度 $\theta$ は、原反フィルムの両端において、とくに軸の傾きが大きい。したがって、フィルムの両端部における配向軸角度は、加熱条件決定の指標として容易に採用することができる。

本発明では、前記配向軸角度 $\theta$ が正の場合、負の場合に分けて、加熱工程でのフィルム進行方向一定距離における加熱条件を、主たる揮発分の沸点をパラメータとして決定することにより、フィルム中いずれの箇所においても、 $MOR-c$ 値の最大値が1.35以下であり、諸特性の異方性が解消されたフィルムを製造すること、および、等方性調整することを可能とする。

具体的には、原反フィルムの幅方向の端部における配向軸角度 $\theta$ が正で

ある場合には、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは主たる揮発分の沸点以上に加熱しない。さらには、揮発分の沸点よりも0～120℃低い温度で加熱することが好ましい。さらに好ましくは、揮発分の沸点よりも5～70℃低い温度で加熱することが好ましい。揮発分の沸点より高い温度で加熱すると、等方性を有するフィルムが得られない。沸点に対して加熱温度が低すぎると、加熱によるフィルムのイミド化が進まず、最終的に得られるポリイミドフィルムの物性に悪影響を与える傾向がある。

配向軸角度 $\theta$ が負の場合には、炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでに、主たる揮発分の沸点より100℃以上高い温度とする。さらには、揮発分の沸点よりも100～400℃高い温度で加熱することが好ましい。さらに好ましくは、揮発分の沸点よりも100～300℃低い温度で加熱することが好ましい。揮発分の沸点+100℃よりも低いと、等方性を有するフィルムが得られない。沸点に対して加熱温度が高すぎると、完全にイミド化する前に高温で焼成されることでイミド前駆体のアミド基が熱分解劣化を起こし、最終的に得られるポリイミドフィルムの物性に悪影響を与える傾向がある。

以下に実施例に基づいて本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 実施例 1

p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／ピロメリット酸二無水物／4，4'-ジアミノジフェニルエーテル／パラフェニレンジアミンを、それぞれモル比1／1／1／1の比率で、N，N-ジメチルアセトアミド（沸点164.5～166℃）溶媒下、固形分が18％になるように重合した。

この重合溶液を約0℃に冷却した上で、この重合溶液に対して、約0℃



に冷却した20重量%の無水酢酸および5重量%のイソキノリンを添加し、十分に攪拌したのち、約5℃に保ったダイより押し出して、幅約1m、揮発分を含んだ樹脂の厚さが0.10mm（乾燥後に約12.5 $\mu$ m）になるようにダイのリップクリアランスを調整してエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で、85℃で約5分間加熱することで揮発成分をフィルムの重量に対し50重量%にした。

この自己支持性を有したグリーンシートを引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定した状態で、固定端から約2m進行するあいだに主たる揮発分であるN,N-ジメチルアセトアミドの沸点より100℃以上高くするべく、300℃で30秒間加熱した。フィルムシートが前記幅と同じ約1m進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点より100℃以上高かった。引き続き400℃、450℃、500℃の加熱炉に導入して30秒間ずつ加熱を行なった。除冷炉で室温まで1分かけてなだらかに降温し、除冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで、一貫してフィルム幅を一定に保ったまま、連続的に両端を固定した状態でフィルムを搬送した。

引き剥がし、そののち両端15mmをトリミング処理したフィルムから、図3に示すように、両端2箇所を含めた幅方向に等間隔にそれぞれ4cm×4cmの大きさで7点サンプリングし、面内配向状態の測定、および4方向、すなわち、フィルム搬送方向（縦方向）、幅方向（横方向）、斜め方向（フィルム搬送方向に対し左45°、右45°方向：以下、それぞれ、斜め方向1、斜め方向2という）MOR-c値を測定した。この場合、サンプリングしたフィルムのうち両端部の $\theta$ は負であった。その結果を表1に示す。

#### 比較例1

比較のために、実施例1と同様の方法でピンシートに固定しその状態で

固定端から約 2 m 進行するあいだに主たる揮発分の沸点よりも 100℃ 高い温度に満たない 200℃ で 30 秒間加熱したのち、引き続き 350℃、450℃、500℃ の加熱炉に導入し、それぞれ約 30 秒間加熱を行なった。フィルムシートが前記幅と同じ約 1 m 進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点 + 100℃ よりも低かった。除冷炉以降は実施例 1 と同様にし、フィルムを得た。サンプリング方法、測定事項も実施例 1 と同様に行ない、MOR-c 値を測定した。この場合、サンプリングしたうちフィルム両端部の  $\theta$  は負であった。結果を表 1 に示す。

## 実施例 2

実施例 1 と同様のポリマーを用いて、この重合溶液を約 0℃ に冷却した上で、この重合溶液に対して、約 0℃ に冷却した 20 重量% の無水酢酸および 5 重量% のイソキノリンを添加し、充分に攪拌したのち、約 5℃ に保ったダイより押し出して、乾燥後、幅約 1 m、揮発分を含んだ樹脂の厚さが 0.40 mm (乾燥後のフィルムの厚さ約 50  $\mu$ m) になるようにエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で 80℃ で約 15 分間加熱することで揮発成分をフィルム重量に対し 50 重量% にした。

この自己支持性を有したグリーンシートを引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定した状態で固定端から約 1 m 進行するあいだに、主たる揮発分である N, N-ジメチルアセトアミドの沸点に満たない 150℃ で 30 秒間加熱し、引き続き、300℃、400℃、500℃ の加熱炉に導入して 120 間秒づつ加熱を行なった。フィルムシートが前記幅と同じ約 1 m 進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点よりも低かった。除冷炉で室温まで 3 分間かけてなだらかに降温し、除冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで一貫してフィルム幅を一定に保ったまま連続的に両端を固定した状態でフィルムを搬送した。

そののち実施例 1 と同様に 7 点をサンプリングし、MOR-c 値を測定

した。この場合、サンプリングしたうちフィルム両端部の $\theta$ は正であった。その結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例2と同様の方法でピンシートに固定し、その状態で固定端から約1m進行するあいだに主たる揮発分であるN, N-ジメチルアセトアミドの沸点より高温にするべく、300℃で2分間加熱したのち、引き続き400℃、450℃、500℃の加熱炉に導入し、それぞれ約2分間ずつ加熱を行なった。フィルムシートが前記幅と同じ約1m進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点より高かった。除冷炉以降は実施例3と同様にし、フィルムを得た。サンプリング方法、測定事項も実施例2と同様に行なった。この場合、サンプリングしたうちフィルム両端部の $\theta$ は正であった。その結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例1と同様の化合物を用い、実施例1と同様の方法で、溶媒をN, N-ジメチルホルムアミド（沸点153℃）に変更し、また固形分が15%になるようにワニスを重ねた。この重合溶液を約0℃に冷却した上で、この重合溶液に対して、約0℃に冷却した20重量%の無水酢酸および5重量%のイソキノリンを添加し、十分に攪拌したのち、約5℃に保ったダイより押し出して、幅約1.5m、揮発分を含んだ樹脂の厚さが0.10mm（乾燥後に約12.5 $\mu$ m）になるようにダイのリップクリアランスを調整してエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で85℃で約5分間加熱することで揮発成分をフィルムの重量に対し50重量%にした。

この自己支持性を有したグリーンシートを引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定した状態で固定端から約2m進行するあいだに主たる揮発分であるN, N-ジメチルホルムアミドの沸点より100℃以上高くするべく、280℃で30秒間加熱した。

フィルムシートが前記幅と同じ約1 m進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点より100℃以上高かった。引き続き350℃、450℃、500℃の加熱炉に導入して30秒間ずつ加熱を行なった。除冷炉で室温まで1分間かけてなだらかに降温し、除冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで一貫してフィルム幅を一定に保ったまま連続的に両端を固定した状態でフィルムを搬送した。

引き剥がしたフィルムから実施例1と同様にして7点サンプリングし、4方向のMOR-c値を測定した。この場合、サンプリングしたフィルムのうち両端部の $\theta$ は負であった。その結果を表1に示す。

#### 比較例3

比較のために、実施例3と同様の方法でピンシートに固定し、その状態で固定端から約2 m進行するあいだに、主たる揮発分の沸点よりも100℃高い温度に満たない200℃で30秒間加熱したのち、引き続き350℃、450℃、500℃の加熱炉に導入し、それぞれ約30秒間加熱を行なった。フィルムシートが前記幅と同じ約1 m進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点+100℃よりも低かった。除冷炉以降は実施例1と同様にし、フィルムを得た。サンプリング方法、測定事項も実施例1と同様に行ない、MOR-c値を測定した。この場合、サンプリングしたフィルムのうち両端部の $\theta$ は負であった。結果を表1に示す。

#### 実施例4

実施例3と同じ重合溶液、同じ硬化剤を用い、同様の方法でダイより押し出して、幅約1.5 m、揮発分を含んだ樹脂の厚さが0.40 mm（乾燥後に約50  $\mu$ m）になるようにダイのリップクリアランスを調整してエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で85℃で約5分間加熱することで揮発成分をフィルムの重量に対し50重量%にした。

この自己支持性を有したグリーンシートを引き剥がし、続いてシート of

両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定した状態で固定端から約1m進行するあいだに、主たる揮発分であるN，N-ジメチルホルムアミドの沸点に満たない135℃で30秒間加熱したのち、引き続き350℃、450℃、500℃の加熱炉に導入して30秒間づつ加熱を行なった。フィルムシートが前記幅と同じ約1m進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点よりも低かった。除冷炉で室温まで1分かけてなだらかに降温し、除冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで一貫してフィルム幅を一定に保ったまま連続的に両端を固定した状態でフィルムを搬送した。

引き剥がしたフィルムから実施例1と同様にして7点サンプリングし、MOR-c値を測定した。この場合、サンプリングしたフィルムのうち両端部の $\theta$ は正であった。その結果を表1に示す。

#### 比較例4

比較のために、実施例4と同様の方法でピンシートに固定しその状態で固定端から約1m進行するあいだに主たる揮発分の沸点以上にするべく、280℃で30秒加熱したのち、引き続き350℃、450℃、500℃の加熱炉に導入し、それぞれ約30秒間加熱を行なった。フィルムシートが前記幅と同じ約1m進行した時点での温度は、前記揮発分の沸点より高かった。除冷炉以降は実施例1と同様にし、フィルムを得た。サンプリング方法、測定事項も実施例1と同様に行ない、MOR-c値を測定した。この場合、サンプリングしたうちフィルム両端部の $\theta$ は正であった。結果を表1に示す。

#### 比較例5 (50 $\mu$ m)

ベンゾフェノンテトラカルボン酸/ピロメリット酸二無水物/4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/パラフェニレンジアミンをモル比2/1/1/2の比率でジメチルホルムアミド溶媒下固形分が18%になるように重合した。この重合溶液を約0℃に冷却したうえで、この重合溶液重量

に対して、10重量%の無水酢酸および10重量%のイソキノリンを添加し、充分攪拌したのち、ダイより押し出して、乾燥後、幅約1m、厚さ50 $\mu$ mになるようにエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で70℃約8分間加熱したのち、固形分濃度が約50%の自己支持性を有したグリーンシートを引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定し、最初に80℃の加熱炉に導入し1分間加熱し、続いて150、300、450℃の加熱炉に導入し、各加熱炉で1分間ずつ加熱を行なった。徐冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで一貫して連続的に両端を固定した状態でフィルムを2m/分で搬送した。

サンプリング方法、測定事項も実施例1と同様に行ない、MOR-c値を測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例6 (12.5 $\mu$ m)

ベンゾフェノンテトラカルボン酸/ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/パラフェニレンジアミンをモル比2/1/1/2の比率でジメチルホルムアミド溶媒下固形分が18%になるように重合した。この重合溶液を約0℃に冷却したうえで、この重合溶液重量に対して、10重量%の無水酢酸および10重量%のイソキノリンを添加し、充分攪拌したのち、ダイより押し出して、乾燥後、幅約1m、厚さ12.5 $\mu$ mになるようにエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で60℃約8分間加熱したのち、固形分濃度が約50%の自己支持性を有したグリーンシートを引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定し、最初に80℃の加熱炉に導入し1分間加熱し、続いて150、300、450℃の加熱炉に導入し、各加熱炉で1分間ずつ加熱を行なった。徐冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで一貫して連続的に両端を固定した状態でフィルムを2m/分で搬送した。サンプリング

方法、測定事項も実施例1と同様に行ない、MOR-c値を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	MOR-c値(フィルム端部より等間隔で幅方向に7点測定したもの)						
	①(端部)	②	③	④(中央)	⑤	⑥	⑦(端部)
実施例1	1.32	1.06	1.15	1.05	1.07	1.00	1.14
実施例2	1.17	1.12	1.10	1.12	1.24	1.30	1.35
実施例3	1.30	1.27	1.15	1.10	1.04	1.02	1.27
実施例4	1.21	1.13	1.05	1.00	1.02	1.09	1.26
比較例1	1.97	1.50	1.25	1.12	1.16	1.39	1.75
比較例2	1.45	1.33	1.23	1.28	1.35	1.50	1.65
比較例3	1.90	1.40	1.35	1.25	1.30	1.44	1.72
比較例4	1.35	1.22	1.15	1.15	1.11	1.30	1.50
比較例5	1.62	1.48	1.28	1.10	1.26	1.50	1.57
比較例6	1.85	1.60	1.22	1.12	1.25	1.61	1.90

(実施例1、2および比較例1、2、6は厚さ約 $12.5\mu\text{m}$ 、実施例3、4および比較例3、4、5は厚さ約 $50\mu\text{m}$ )

表1の結果から分かるように、 $\theta$ が正の場合には、フィルム固定端からフィルム幅と同じ長さにはいるまでは主たる揮発分の沸点以上に加熱せず、 $\theta$ が負の値を取る場合には、フィルム幅と同じ長さにはいるまでは主たる揮発分の沸点より $100^\circ\text{C}$ 以上高い温度に加熱することで、フィルム全幅にわたりMOR-c値が1.35以下のフィルムを得ることができる。

つぎに、MOR-c値と線膨張係数、吸湿膨張係数、引張弾性率などのフィルム特性との相関関係を調べ、MOR-c値が1.35以下であれば特性のばらつきが少ないことを示す。なお、各特性値は、線膨張係数において、 $0.3 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以上、吸湿膨張係数において、 $0.2 \times 10^{-5}/\% \text{RH}$ 以上、引張弾性率において、 $0.5 \text{ GPa}$ 以上の差があった場合、ばらつきがあると判断する。

(線膨張係数)

線膨張係数は、100～200℃で窒素気流下において理学電気製TM A-8140により測定した。

(湿度膨張係数)

湿度膨張係数は、湿度を図4のように変化させ、湿度変化量とサンプルの伸びの変化量を同時に測定して、湿度伸び率を下記式により算出した(算出温度: 50℃)。

$$\text{湿度膨張係数} = \{ (\text{吸湿伸び量 (d)}) \div (\text{サンプル長さ} + c) \} \div (\text{湿度変化量 (b)}) \times 100$$

c = (サンプルセット後室温から測定温度に上昇する際の熱膨張量)

湿度は、相対湿度40%から80%まで変化させた。

(引張弾性率)

引張弾性率は、ASTM D822によって測定した。

実施例1～4、および比較例1～6で得られたフィルムのサンプリングした7点について、MOR-c値、および、4方向、すなわち、フィルム搬送方向(縦方向)、幅方向(横方向)、斜め方向1、2(フィルム搬送方向に対しそれぞれ左45°、右45°方向)の線膨張係数、吸湿膨張係数、引張弾性率を測定した。結果を表2～表11に示す。



表 2

実施例1で得られるフィルムの物性

配向軸角度:負、加熱温度:300/400/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /℃)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /％RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.32	1.1	1.1	1.0	1.2	0.6	0.7	0.7	0.6	6.5	6.2	6.2	6.4
②	1.06	1.1	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	6.3	6.3	6.3	6.3
③	1.15	1.1	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.6	6.4	6.2	6.3	6.3
④(中央)	1.05	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.3	6.3	6.3	6.3
⑤	1.07	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.6	6.3	6.3	6.3	6.3
⑥	1.00	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.3	6.3	6.3	6.3
⑦(端部)	1.14	1.1	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.6	0.7	6.3	6.3	6.4	6.2

表 3

比較例1で得られるフィルムの物性

配向軸角度:負、加熱温度:200/350/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数( $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )				吸湿膨張係数( $\times 10^{-5}/\% \text{RH}$ )				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.97	1.4	0.9	1.9	0.5	1.0	0.5	1.1	0.5	7.0	5.7	5.3	7.5
②	1.50	1.2	1.0	1.3	0.8	0.8	0.7	0.9	0.6	6.6	6.0	5.9	6.7
③	1.25	1.1	1.1	1.2	1.0	0.7	0.7	0.6	0.7	6.4	6.2	6.2	6.3
④(中央)	1.12	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.2	6.3	6.3	6.2
⑤	1.16	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.6	6.2	6.3	6.3	6.2
⑥	1.39	1.2	1.1	1.0	1.3	0.7	0.7	0.8	0.6	6.4	6.2	6.5	6.2
⑦(端部)	1.75	1.3	1.0	0.7	1.7	1.0	0.5	0.5	1.1	7.0	5.7	7.2	5.5

表 4

実施例2で得られるフィルムの物性  
配向軸角度:正、加熱温度:150/300/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /℃)			吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> %RH)			引張弾性率(GPa)					
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.17	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.7
②	1.12	1.1	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.7
③	1.10	1.1	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.8
④(中央)	1.12	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.7	5.9	5.9	5.9
⑤	1.24	1.2	1.2	1.2	1.1	0.7	0.7	0.7	0.6	5.7	5.8	5.7	5.9
⑥	1.30	1.2	1.2	1.2	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.0	5.7	5.7	6.0
⑦(端部)	1.35	1.2	1.2	1.3	1.1	0.6	0.7	0.7	0.6	6.1	5.7	5.6	6.0

表 5

比較例2で得られるフィルムの物性

配向軸角度: 正、加熱温度: 300/400/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /°C)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> %RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.45	1.3	1.1	1.0	1.2	0.8	0.7	0.6	0.8	6.3	5.8	6.2	5.6
②	1.33	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.8	5.8	5.8	5.9	5.7
③	1.23	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.8
④(中央)	1.28	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.7	5.9	5.9	5.9
⑤	1.35	1.3	1.2	1.2	1.0	0.7	0.7	0.8	0.7	5.7	5.8	5.7	5.9
⑥	1.50	1.3	1.1	1.3	1.0	0.7	0.7	0.8	0.6	6.0	5.7	5.5	6.3
⑦(端部)	1.65	1.3	1.1	1.4	0.9	0.6	0.7	0.9	0.6	6.1	5.8	5.4	6.4

表 6

実施例3で得られるフィルムの物性

配向軸角度:負、加熱温度:280/350/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /℃)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /%RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.30	1.1	1.1	1.0	1.2	0.6	0.7	0.7	0.6	6.4	6.2	6.2	6.4
②	1.27	1.1	1.1	1.0	1.2	0.7	0.7	0.7	0.6	6.3	6.3	6.2	6.4
③	1.15	1.1	1.1	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	6.3	6.3	6.2	6.4
④(中央)	1.10	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.4	6.2	6.3	6.3
⑤	1.04	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.3	6.3	6.3	6.3
⑥	1.02	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	6.3	6.3	6.3	6.3
⑦(端部)	1.27	1.1	1.1	1.2	1.1	0.7	0.7	0.6	0.7	6.4	6.3	6.4	6.2

表 7

比較例3で得られるフィルムの物性

配向軸角度:負、加熱温度:200/350/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /°C)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> %RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.90	1.4	0.9	1.8	0.7	1.0	0.5	1.1	0.6	7.0	5.8	5.5	7.2
②	1.40	1.2	1.1	1.3	0.9	0.8	0.7	0.8	0.6	6.5	6.2	6.1	6.6
③	1.35	1.1	1.2	1.2	1.0	0.7	0.7	0.6	0.7	6.3	6.3	6.2	6.5
④(中央)	1.25	1.1	1.0	1.1	1.1	0.7	0.6	0.7	0.7	6.2	6.4	6.3	6.2
⑤	1.30	1.1	1.1	1.0	1.2	0.7	0.6	0.7	0.8	6.2	6.3	6.4	6.2
⑥	1.44	1.2	1.1	1.0	1.3	0.8	0.7	0.6	0.9	6.4	6.2	6.6	6.0
⑦(端部)	1.72	1.3	1.0	0.7	1.7	0.9	0.7	0.6	1.0	7.0	5.7	7.2	5.5

表 8

実施例4で得られるフィルムの物性  
配向軸角度:正、加熱温度:135/350/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /°C)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> %RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.21	1.2	1.2	1.1	1.2	0.6	0.7	0.7	0.7	5.9	5.8	5.9	5.7
②	1.13	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.7
③	1.05	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.8
④(中央)	1.00	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.8	5.8
⑤	1.02	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.7	5.8	5.8	5.8
⑥	1.09	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.8	5.9
⑦(端部)	1.26	1.2	1.2	1.3	1.2	0.6	0.7	0.7	0.6	6.0	5.8	5.7	6.0

表 9

比較例4で得られるフィルムの物性

配向軸角度:正、加熱温度:280/350/450/500(°C)

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /℃)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> %RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.35	1.2	1.1	1.1	1.3	0.8	0.7	0.7	0.8	5.9	5.7	6.1	5.7
②	1.22	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.8	5.9	5.7	5.9	5.7
③	1.15	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.9	5.8
④(中央)	1.15	1.2	1.2	1.1	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.9	5.8	5.8
⑤	1.11	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	5.8	5.8	5.8	5.9
⑥	1.30	1.2	1.2	1.2	1.1	0.7	0.7	0.8	0.7	5.9	5.7	5.7	6.1
⑦(端部)	1.50	1.3	1.1	1.4	1.0	0.8	0.7	0.9	0.6	6.0	5.7	5.6	6.3



表 10

比較例5で得られるフィルムの物性

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /°C)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /%RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.62	1.8	1.9	2.2	1.3	1.2	1.3	1.7	1.0	6.2	6.1	5.2	6.9
②	1.48	1.7	1.8	2.1	1.2	1.2	1.3	1.6	1.1	6.0	6.1	5.3	6.5
③	1.28	1.8	1.8	1.8	1.7	1.3	1.1	1.2	1.3	6.1	5.9	6.0	6.0
④(中央)	1.10	1.8	1.9	1.7	1.8	1.2	1.2	1.3	1.3	6.0	6.0	6.0	6.0
⑤	1.26	1.7	1.8	1.8	1.8	1.3	1.3	1.3	1.3	6.1	5.9	6.0	6.0
⑥	1.50	1.8	1.8	2.2	1.3	1.2	1.2	1.6	1.2	6.1	6.1	5.5	6.7
⑦(端部)	1.57	1.7	1.9	2.3	1.2	1.3	1.3	1.8	1.2	6.0	6.1	5.6	6.7

表 11

比較例6で得られるフィレムの物性

測定位置	サンプルの MOR-c値	線膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /°C)				吸湿膨張係数(×10 <sup>-5</sup> /％RH)				引張弾性率(GPa)			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2	搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
①(端部)	1.85	1.7	1.8	1.0	2.4	1.2	1.3	1.0	1.9	6.0	5.9	7.0	5.2
②	1.60	1.8	1.8	1.5	2.2	1.3	1.3	1.1	1.7	5.9	5.9	6.8	5.3
③	1.22	1.9	1.9	1.7	1.8	1.2	1.3	1.4	1.3	6.0	5.9	5.9	6.0
④(中央)	1.12	1.8	1.7	1.9	1.8	1.3	1.3	1.3	1.2	6.1	6.0	6.0	6.0
⑤	1.25	1.8	1.7	1.8	1.8	1.3	1.2	1.3	1.4	6.0	5.9	6.0	6.0
⑥	1.61	1.8	1.8	1.6	2.3	1.3	1.3	1.1	1.8	6.0	6.0	6.7	5.3
⑦(端部)	1.90	1.9	1.8	1.1	2.4	1.1	1.2	1.1	2.0	6.1	6.0	7.1	5.3

表2～11から、 $MOR-c$ 値が1.35以下であれば4方向における特性のばらつきは少なく、逆に1.35をこえると方向によってばらつきが出てくることが分かる。また、本発明の加熱工程における温度条件の設定するポリイミド製造方法および等方性調整方法により、等方性が良好なフィルムが得られることがわかる。

### 産業上の利用可能性

$MOR-c$ 値と、線膨張係数、吸湿膨張係数、引張弾性率などの重要特性とは相関があり、 $MOR-c$ 値が大きいとフィルムの面内特性のばらつきが大きくなる。その結果、従来法では、フィルムの寸法変化率が等方的でなくなり、このフィルムを用いた製品の設計上不具合が生じていた。

とくに、FPC分野では製品の微細化が進んでおり、寸法安定性はますます重要度が増している。その一方で弾性率が5.0GPa以上のような弾性率の高いフィルムでは、幅方向全体にわたって等方的なフィルムを得ることは困難であった。本発明はこのような問題を解消するものである。

本発明によれば、 $MOR-c$ 値を測定し、1.35以下であることが分かれば、フィルムはFPCを製造する際に問題にならない程度に、線膨張係数、吸湿膨張係数、引張弾性率等特性において等方的であると判断することができる。このため、線膨張係数、吸湿膨張係数、引張弾性率を4方向とも計測して特性のばらつきを見る必要性はなく、短時間で評価できる $MOR-c$ 値を用いることにより、より簡便かつ短時間で面内の等方性を評価できる。このため、等方性のあるフィルムを得るために非常に有効である。

また、ポリイミドフィルムの製造工程において、分子配向計を用いて測定した配向軸角度を指標として、加熱工程の加熱条件を決定することにより、等方性の高いフィルムを得ることができる。

## 請求の範囲

1. フィルム原反巾が500mm以上で、厚さが50 $\mu$ m以下のポリイミドフィルムであって、フィルム中いずれの箇所においても、 $MOR - c$ の最大値が1.35以下であり、かつ引張弾性率が5.0GPa以上のポリイミドフィルム。
2. 前記ポリイミドフィルムの100～200℃における線膨張係数が $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、相対湿度を40%から80%まで変化させたときの吸湿膨張係数が $2.0 \times 10^{-5}/\%RH$ 以下である請求の範囲第1項記載のポリイミドフィルム。
3. 前記ポリイミドフィルムが、ジアミン成分と酸二無水物成分との重縮合反応により得られ、該ジアミン成分が、パラフェニレンジアミンを25モル%以上含有する請求の範囲第1項記載のポリイミドフィルム。
4. 前記ポリイミドフィルムが、ジアミン成分と酸二無水物成分との重縮合反応により得られ、該酸二無水物成分が、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）を25モル%以上含有する請求の範囲第1項記載のポリイミドフィルム。
5. 揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、該グリーンシート両端を固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法であって、  
該加熱工程において、原反のフィルム幅方向の両端部における配向軸角度 $\theta$ が正の値であり、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまで進行する区間における温度条件が、主たる揮発分の沸点未満の温度であるポリイミドフィルムの製造方法。
6. 揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、該グリーンシート両端を固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなるポリイミド

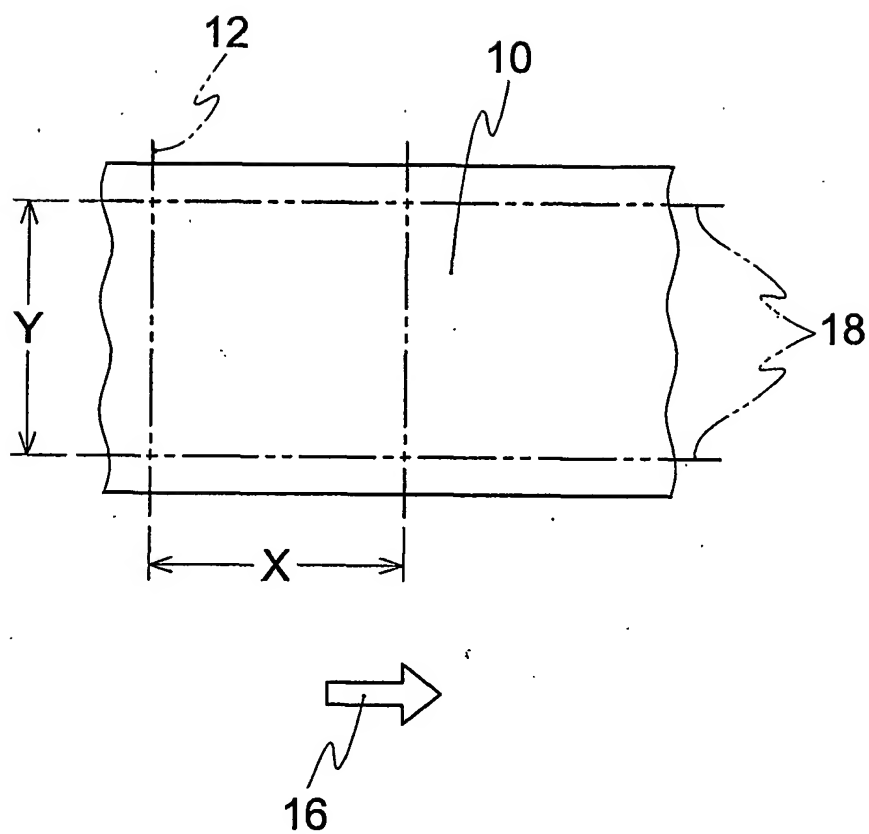
フィルムの製造方法であって、

該加熱工程において、原反のフィルム幅方向の両端部における配向軸角度 $\theta$ が負の値であり、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さに進捗する区間における温度条件が、主たる揮発分の沸点より100℃以上高い温度であるポリイミドフィルムの製造方法。

7. 揮発分を有するグリーンシートを形成する工程、および、該グリーンシート両端を固定して加熱炉を通過させる加熱工程からなるポリイミドフィルムの製造方法であって、

該加熱工程において、原反のフィルム幅方向の両端部の配向軸角度 $\theta$ が正の値である場合、フィルムがフィルム固定端からフィルム幅と同じ長さまで進捗する区間における温度条件を、主たる揮発分の沸点未満の温度とし、原反のフィルム幅方向の両端部の配向軸角度 $\theta$ が負の値である場合、フィルムがフィルム固定端からフィルム原反巾と同じ長さに進捗する区間における温度条件を、主たる揮発分の沸点より100℃以上高い温度とするポリイミドフィルムの製造方法。

FIG. 1

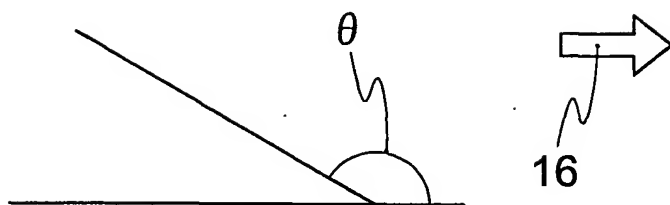


2 / 3

FIG. 2(a)



FIG. 2(b)



3 / 3

FIG. 3

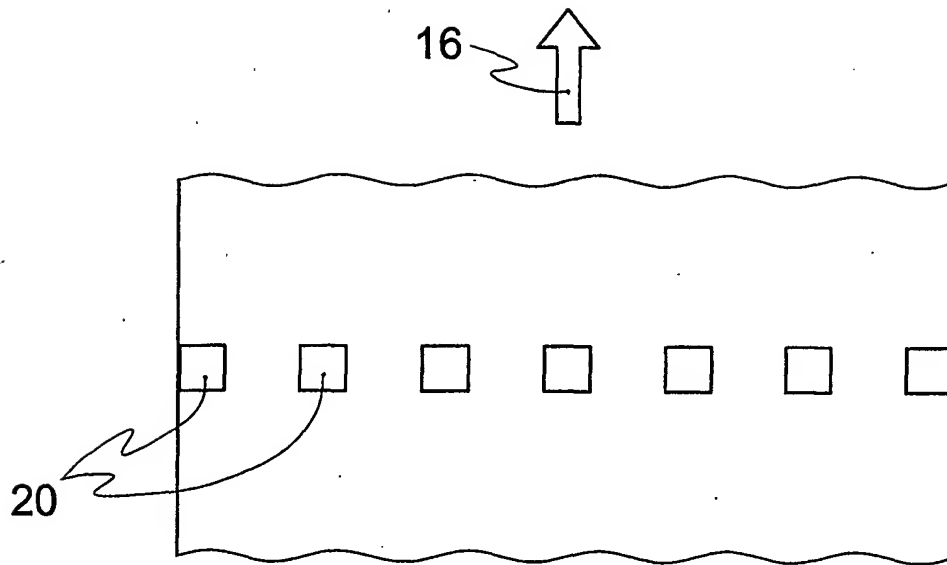
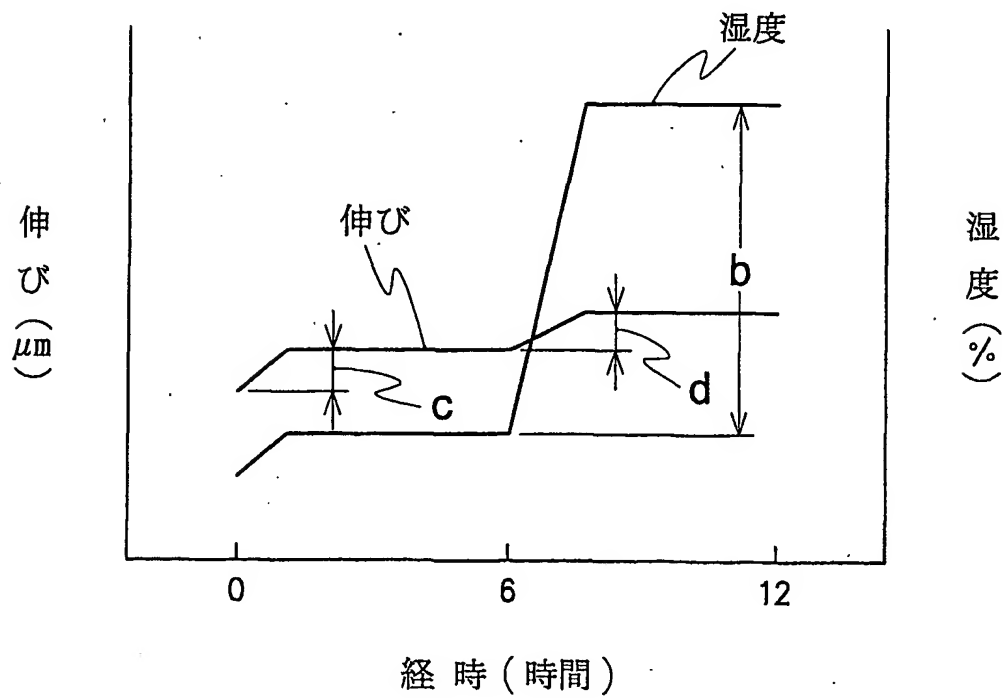


FIG. 4





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10022

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B29C71/02  
C08J 5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29C71/00-71/04  
C08J 5/00- 5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 08-230063 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.1996), Claims; Par. No. [0015] to [0023] (Family: none)	1-4 5-7
Y	JP 08-081571 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.1996), Claims; Par. Nos. [0001], [0031] to [0038] (Family: none)	1-3
Y	JP 62-236827 A (NITTO ELECTRIC CO. LTD.), 16 October, 1987 (16.10.1987), Claims; working example; comparison example (Family: none)	1-3
Y A	JP 60-190314 A (Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.), 27 September, 1985 (27.09.1985), Claims (Family: none)	1-3 5-7
Y	JP 11-246777 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.1999), Par. No. [0011] (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 21 December, 2001 (21.12.01)

Date of mailing of the international search report  
 15 January, 2002 (15.01.02)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-243450 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 27 September, 1990 (27.09.1990), Claims (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C71/02  
C08J 5/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C71/00-71/04  
C08J 5/00- 5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 08-230063 A (鐘淵化学工業株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96)、 特許請求の範囲、【0015】から【0023】 (ファミリーなし)	1-4 5-7
Y	JP 08-081571 A (鐘淵化学工業株式会社) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96)、 特許請求の範囲、【0001】、【0031】から【0038】 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 01

国際調査報告の発送日

15.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

保倉 行雄  
HOKURA Yukio

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4F

8319

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 62-236827 A (日東電気工業株式会社) 16. 10月. 1987 (16. 10. 87) 、 特許請求の範囲、実施例、比較例 (ファミリーなし)	1-3
Y A	JP 60-190314 A (三菱化成工業株式会社) 27. 9月. 1985 (27. 09. 85) 、 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 5-7
Y	JP 11-246777 A (日立化成工業株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 、 【0011】 (ファミリーなし)	4
A	JP 02-243450 A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 9月. 1990 (27. 09. 90) 、 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7